



Minerales secundarios de sistemas edáficos y control de la concentración de aluminio en ríos de Galicia

Secondary minerals of soil systems and aluminium concentration in river waters of Galicia

MACIAS, F.; ALVAREZ, E.; CALVO DE ANTA, R.

A partir del análisis de la composición de los ríos de Galicia en otoño, (período de máxima concentración) se discute la existencia de una fase mineral que controle la concentración de Al soluble. Tras desechar la influencia de sulfatos o fosfatos de Al se concluye que este efecto lo realizan compuestos de tipo microgibbsita. La interpretación de los resultados, mediante diagramas de equilibrio, permite concluir que en los sistemas de edafogénesis y alteración de Galicia hay dos etapas de desarrollo. Una, incipiente, con gibbsita como mineral más estable y presencia de formas de bajo grado de orden que explican la frecuencia con que se presentan las *propiedades ándicas* en suelos sobre diferentes materiales y la abundancia de halloysita. Otra, de mayor evolución, con caolinita como único mineral estable, desaparición del carácter ándico y presencia de *propiedades ferrálicas*. Estas conclusiones están de acuerdo con la mineralogía y propiedades de los suelos y alteraciones de Galicia.

Desde el punto de vista ambiental, se concluye que en los ríos de Galicia (al menos en los de mayor caudal) la concentración de Al no parece presentar problemas para los peces y otros organismos acuáticos ni se encuentra en niveles que puedan hacerla nociva para el consumo humano. Tampoco hay efectos reconocibles de la influencia de aportes acidificantes de lluvias ácidas ni de los procedentes de aguas de mina ácidas.

Palabras clave: Al soluble, microgibbsita, suelos, génesis de arcillas, equilibrios solución-mineral.

Analysis of the composition of rivers in Galicia in the period of greatest concentration (autumn) is used to discuss the existence of a mineral phase which controls the concentration of soluble Al. Having dismissed the influence of Al sulphates or phosphates, this role is deduced to be occupied by a microgibbsite. The interpretation of the results, using equilibrium diagrams, is that in the systems

of edaphogenesis and alteration of Galicia there are two steps of development. One is incipient, with gibbsite as the most stable mineral; this presence of forms of a low degree of order explain both the frequency with which andic properties are observed in soils on various materials and the abundance of halloysite. The second is more evolved, with kaolinite as the only stable mineral; the andic character disappears and ferralitic properties emerge. These conclusions are in keeping with the mineralogy and properties of the soils and alterations of Galicia. Considering the environmental impact in the rivers of Galicia particularly those of greater flow), the concentration of Al is not damaging to fish or other aquatic organisms, nor do these levels make the water noxious for human consumption. no effects can be attributed to the influence of acidifying inputs from acid rain-fall, or those from acid mine waters.

Key words: equilibrium, clay formation, Al soluble, microgibbsite, water composition.

MACIAS, F.; ALVAREZ, E.; CALVO DE ANTA, R. (Dpto. de Edafología y Química Agrícola. Fac. de Biología. Universidad de Santiago de Compostela).

INTRODUCCION

Los procesos de neoformación de minerales en sistemas superficiales están regidos por los condicionantes termodinámicos y cinéticos propios de cada sistema de alteración. A partir de los trabajos de diferentes geoquímicos (GARRELS y CHRIST, 1965; KORZINSKI, 1965...) se sabe que para un gran número de situaciones reales es posible utilizar un modelo de equilibrio entre la composición mineral del sistema y el medio acuoso que, generalmente, permite determinar la/s fase/s estable/s hacia las que el sistema evoluciona y, al mismo tiempo, la/s fase/s que controlan la concentración de un determinado elemento en la disolución.

Este método de trabajo ha permitido la realización de modelos de alteración de diferentes rocas bajo distintas condiciones del sistema, sistemas abiertos, cerrados, oxidantes, reductores... y la aplicación a diferentes problemas ambientales, tales como los efectos de las lluvias ácidas, la toxicidad de aluminio para plantas, peces o invertebrados acuáticos, etc. Sin embargo, a pesar de los muchos refinamientos efectuados, tanto en la precisión de los datos termodinámicos (HELGESON, *et al.*, 1978...) como en el

conocimiento de las magnitudes propias de fases de diferente cristalinidad o de sustancias en las que participan componentes orgánicos, la realidad es que se han presentado serias críticas a los resultados de los modelos de equilibrio, especialmente cuando se aplican para predecir el comportamiento de los elementos químicos en medios complejos, (como los suelos y especialmente sus horizontes superficiales) en ambientes con temperaturas relativamente bajas. En estos casos se ha demostrado que factores cinéticos, hidrogenoquímicos, de mezcla de fases líquidas de distinta composición o de modificaciones naturales de la composición de las aguas por procesos de pérdida de CO₂ (desgasificación en contacto con el medio atmosférico) que afectan a parámetros de gran importancia en los modelos de equilibrio (como el pH), pueden perturbar significativamente la validez de las interpretaciones obtenidas a partir de la aplicación de un modelo de equilibrio solución-mineral (NEAL *et al.*, 1987).

Con este trabajo se pretende deducir, a partir de los datos de composición de las aguas superficiales, la validez del método de análisis de los equilibrios para los suelos de Galicia, la existencia o ausencia de fases

que controlan la concentración del aluminio en la fase líquida y las tendencias de neoforación mineral. Asimismo, se pretende conocer si las concentraciones y actividades de estos elementos pueden suponer un riesgo generalizado para la vida acuática y para su consumo como agua potable.

MATERIAL Y METODOS

Se aplican modelos de equilibrio del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O}$ obtenidos a partir de las constantes termodinámicas más ampliamente aceptadas para distintas fases minerales, a los valores de la actividad de los elementos (Si, Al,...) obtenidos a partir de datos de concentración otoñal de ríos de Galicia, considerándolos representativos de las disoluciones de salida de los medios edáficos. Los muestreos se realizaron, una vez al mes (septiembre, octubre y noviembre de 1989) en 153 puntos (Fig. 1), dentro de un programa de evaluación de la Calidad de las Aguas de la cuenca de Galicia-Costa solicitado por la Agencia de Calidad Ambiental (COTOP-Xunta de Galicia).

En las muestras, una vez filtradas por 0.45 μm , se analizaron pH, CE, Si (colorimetría del complejo molíbdico azul), Al (colorimetría con violeta de pirocatecol, DOUGAN y WILSON, 1974), Ca, Mg, Na y K (espectrofotometría de A. A. y de emisión), sulfatos, fosfatos, F^- (electrodo selectivo con Tissab II-Orion como descomplejante) y sustancias oxidables por KMnO_4 . A partir de los datos analíticos se ha realizado una selección de una serie de muestras de modo que se recoja toda la variabilidad encontrada en los principales parámetros analíticos: CE, pH y concentraciones de Al, Si, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Ca, Mg, Na y K. La determinación de las actividades de las distintas especies y una primera aproximación de las condiciones de equilibrio y estabilidad/inestabilidad de diferentes fases minerales se ha realizado aplicando a los re-

sultados el programa Soliminq₈₈ (KHARAKA *et al.*, 1989). Posteriormente, se han considerado otras constantes termodinámicas de minerales secundarios en diferentes grados de cristalinidad, construyendo diagramas de estabilidad de varios sistemas a 298 y 288°K a fin de ajustarse lo más posible a las condiciones existentes en los medios naturales y permitir una mayor generalización de los resultados obtenidos.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Concentración y actividad de Aluminio en los ríos de la cuenca de Galicia-Costa

Los datos analíticos de concentración de Aluminio existentes en los ríos de la cuenca de Galicia-Costa (Tabla I) ponen de manifiesto la existencia de una gran variabilidad en el contenido de este elemento que puede oscilar, en zonas no contaminadas, desde valores inferiores a 0.01 mgL^{-1} (lo más frecuente) a valores raros próximos a 1 mgL^{-1} ($10^{-5} - < 10^{-7} \text{ M}$). Estas concentraciones se encuentran dentro de las consideradas por BACHE (1986) como propias de área de suelos ácidos ($10^{-3} - 10^{-7} \text{ M}$), si bien en el rango de las concentraciones menores. Obviamente, se han encontrado situaciones puntuales de pequeños arroyos o aguas estancadas afectadas por procesos de oxidación de sulfuros en zonas con explotaciones mineras, con cifras mucho más elevadas. Así, ALVAREZ *et al.*, (1991) obtienen concentraciones de 115 mg L^{-1} en zonas cerradas y de 69 mg L^{-1} en pequeños cursos de agua afectados por las escombreras de la mina de Touro. MACIAS (1991) encuentra valores de 73 mg L^{-1} en zonas de agua estancada próximas a escombreras de pizarras realizadas por ampliación de la carretera a Viveiro, donde se han producido varias mortandades piscícolas en una piscifactoría y MONTERROSO (1991) obtuvo un máximo de concentración de Al de 450 mgL^{-1} en aguas de surgencia de la mina Puentes, tras

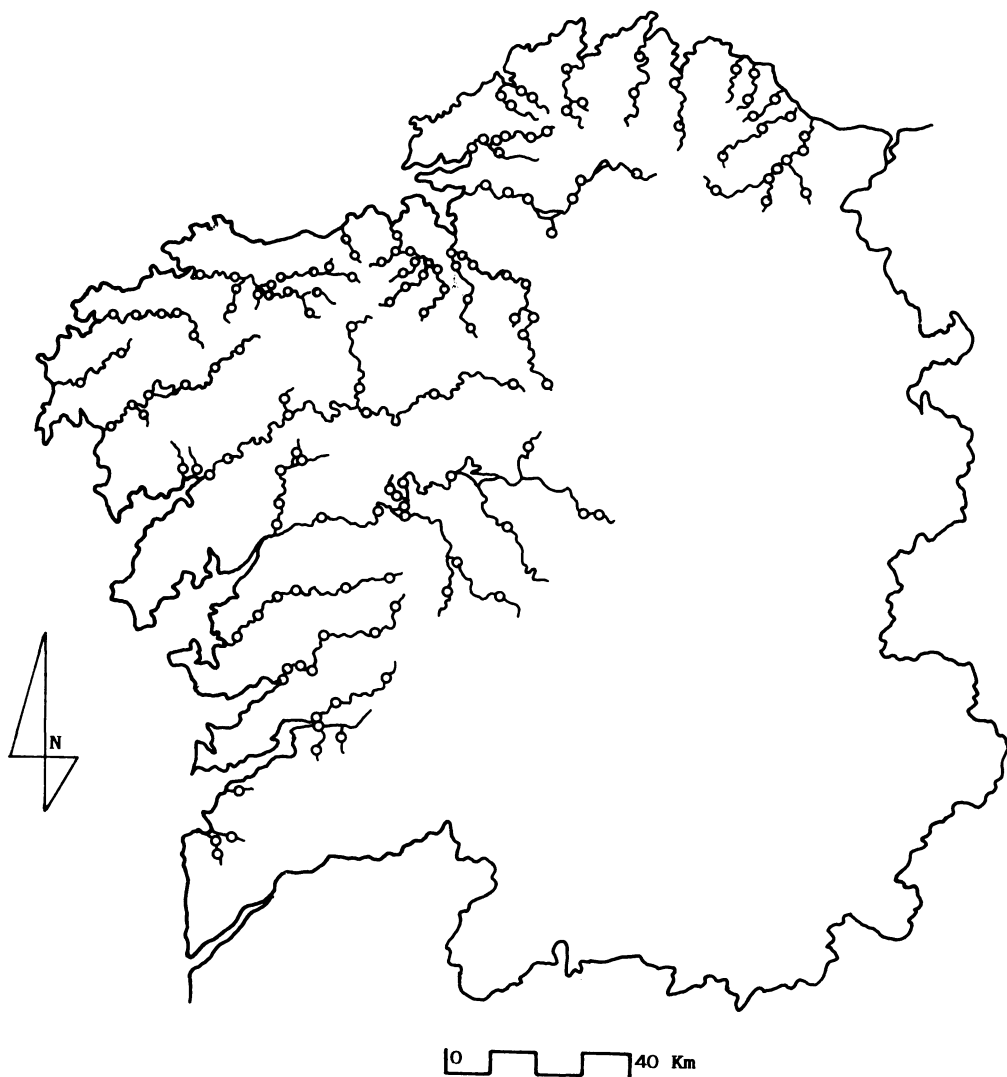


Fig. 1. Localización de los sistemas fluviales y puntos de muestreo.

las primeras lluvias después de un largo período de sequía. Valores en torno a 200 mgL^{-1} , en surgencias con pH 2.5, son frecuentes en esta mina.

Dejando al margen estas situaciones puntuales, las cifras encontradas en los ríos de Galicia indican que la mayoría de las veces la situación respecto al contenido de Al total es satisfactoria (más del 95 % de los

análisis realizados presentan contenidos de Al inferior a 0.2 mgL^{-1}) tanto para consumo humano (las cifras permitidas en los países europeos oscilan de 0.1 a 0.5 mgL^{-1}) como para los peces (1 mgL^{-1} ocasiona daños en casi todos los peces y cifras en torno a 0.3 mgL^{-1} se consideran como umbrales de toxicidad para especies sensibles). Sin embargo, dada la importancia que se considera puede

Tabla I.- Datos analíticos de las muestras seleccionadas de los ríos de Galicia. (Concentraciones en mg L⁻¹)

Nº	pH	SiO ₂	Al	SO ₄ ⁼	P
1001	7.12	2.7	0.010	6.3	0.015
1011	7.15	3.0	0.027	231.5	0.135
1033	7.99	0.5	0.021	368.5	0.059
1036	7.21	3.1	0.109	36.2	0.135
1037	7.86	1.3	0.076	20.7	0.019
1049	7.05	0.2	0.119	356.3	0.014
1052	7.07	0.3	0.024	269.3	0.055
1062	7.73	0.7	0.087	492.3	0.135
1137	6.85	2.4	0.028	110.2	0.016
1086	6.60	3.2	0.065	18.5	0.117
1132	7.29	0.4	0.043	1985.2	0.016
2001	7.16	3.4	0.010	1.0	0.015
2011	7.80	1.3	0.032	1313.0	0.052
2016	6.75	2.5	0.092	8.2	0.020
2036	7.49	3.9	0.065	31.9	0.146
2037	7.41	1.8	0.065	30.6	0.019
2048	7.05	1.9	0.010	980.3	0.161
2062	7.48	16.1	0.043	1420.3	0.169
2065	7.66	4.3	0.015	10.8	0.114
2066	7.28	7.5	0.049	129.1	0.098
2070	7.14	4.9	0.059	13.0	0.025
2078	6.56	10.3	0.021	10.8	0.131
2083	6.79	3.6	0.032	5.6	0.038
2085	6.84	2.3	0.010	7.3	0.150
2086	6.50	3.0	0.980	25.3	0.055
2093	6.78	2.6	0.038	64.4	0.018
2095	7.63	1.2	0.108	956.7	0.024
2099	7.22	4.5	0.049	9.5	0.016
2101	7.03	3.7	0.032	77.5	0.016
2114	7.41	4.5	0.016	66.5	0.124
2116	6.84	2.6	0.068	155.9	0.659
2132	7.02	3.0	0.027	520.6	0.084
2139	7.32	11.8	0.168	71.7	0.095
3011	7.71	2.4	0.200	1367.0	0.031
3013	6.43	6.9	0.400	11.5	0.079
3014	6.05	7.7	0.200	8.4	0.017
3015	6.41	7.3	0.160	11.5	0.000
3016	6.60	4.5	0.760	13.0	0.092
3017	6.55	8.8	0.180	8.0	0.061
3033	8.01	2.6	0.005	1159.0	0.105
3034	7.44	7.3	0.100	7.2	0.000
3049	7.51	2.6	0.032	1559.0	0.064
3041	7.65	9.7	0.100	9.7	0.059

tener este elemento en el desarrollo de determinadas enfermedades humanas, principalmente del mal de Alzheimer (SIMPSON *et al.*, 1988; LEWIS, 1990...), osteoporosis, demencia senil, etc (BJORKSTEN, 1990) es necesario conocer con mayor precisión las concentraciones y toxicidad de este elemento en la alimentación humana y, fundamentalmente, en el agua de bebida. La toxicidad del aluminio depende en gran medida de su concentración en solución, pero sobre todo depende de la naturaleza de la especie más abundante y de la presencia/ausencia de otras sustancias que pueden interactuar con el Al, como los complejantes orgánicos o inorgánicos. Respecto a la fitotoxicidad por Al, estudiada desde hace más de 70 años, se sabe en la actualidad que se relaciona fundamentalmente con las especies inorgánicas Al^{3+} y, en menor medida, con los iones hidroxilados simples siendo las formas complejadas con ligando orgánicos, fluor o sulfatos, mucho menos nocivas o careciendo totalmente de actividad negativa sobre muchas plantas (CAMERON *et al.*, 1986). Para las formas hidroxiladas poliméricas hay una mayor diversidad de opiniones (PARKER, *et al.*, 1990). Algo similar puede decirse de la toxicidad para los organismos acuáticos, confirmándose que la especie de aluminio es el factor principal a la hora de establecer los posibles riesgos relacionados con la presencia de Al soluble en los medios naturales (DOBBS *et al.*, 1990). Si consideramos las especies más tóxicas, vemos que el Al^{3+} tiene una actividad extremadamente baja, con cifras que oscilan de 10^{-7} a $< 10^{-15}$ (Fig. 2). Las formas hidroxiladas, las más abundantes, prácticamente nunca superan actividades de 10^{-6} , por lo que puede concluirse que en condiciones normales no debe haber riesgos de toxicidad para los organismos acuáticos ni para los humanos.

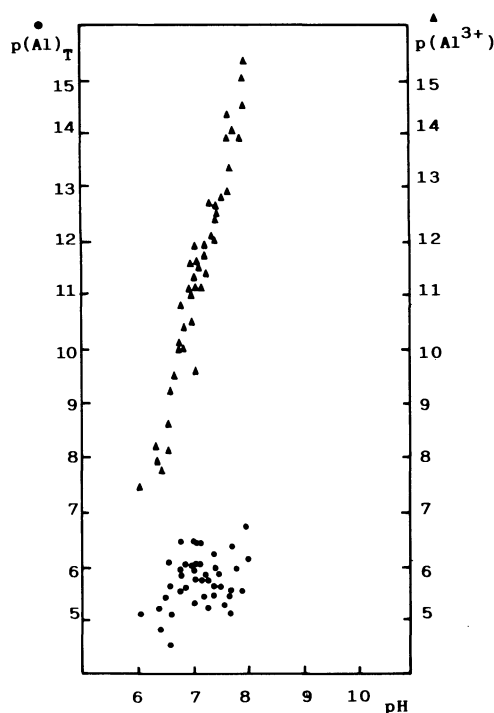


Fig. 2. pH, Concentración y Actividad de Al en ríos de Galicia.

Control de la concentración de Aluminio en los ríos

Se admite generalmente que las aguas de los ríos (al menos en las estaciones de menor pluviosidad) adquieren su composición a través de los equilibrios entre la fase líquida procedente de la lluvia y/o pluviolavado y los materiales sólidos que constituyen los suelos y saprolitas más o menos superficiales. Los factores cinéticos, como el tiempo de residencia de las aguas, pueden tener también una importancia considerable. Las concentraciones de Al encontradas en los ríos de Galicia, aún siendo bajas, son superiores a las que se obtendrían con una

consideración simple de la variación del sistema $Al_2O_3 - H_2O$ con el pH (Fig. 3). Esto lleva consigo que un mecanismo con intervención de la gibbsita, considerando sólo las especies monoméricas, no explica satisfactoriamente las concentraciones encontradas por lo que es necesario hacer una discusión más amplia de los posibles mecanismos considerando los sistemas potencialmente existentes en condiciones naturales.

Sistemas con intervención de S

En medios de suelos ácidos, con presencia de altas concentraciones de sulfatos procedentes de oxidación de sulfuros metálicos de minas, de la oxidación de sulfuros de ambientes reductores (suelos sulfato-ácidos) o incluso en suelos afectados por lluvias ácidas, se ha propuesto un mecanismo de control con intervención de formas sulfatadas

de diferente composición (VAN BREMEN, 1976; NOSDTROM, 1982...). En Galicia, ALVAREZ *et al.*, (1991) han encontrado algunos sistemas de minas donde las aguas de escorrentía parecen estar en equilibrio con un hidroxisulfato de aluminio, por lo que, teniendo en cuenta que hay dos grandes centrales térmicas que queman lignito, y que las emisiones puntuales de SO_2 son muy importantes, podría plantearse de forma más generalizable, este mecanismo control.

Las concentraciones de sulfatos encontradas son extraordinariamente variables. Sin embargo, la casi totalidad de los valores elevados se localiza en zonas próximas a la costa (tanto en el norte como en el sur) y, por otra parte, experiencias de simulación de los efectos de las lluvias ácidas han permitido comprobar que los sulfatos son ab-

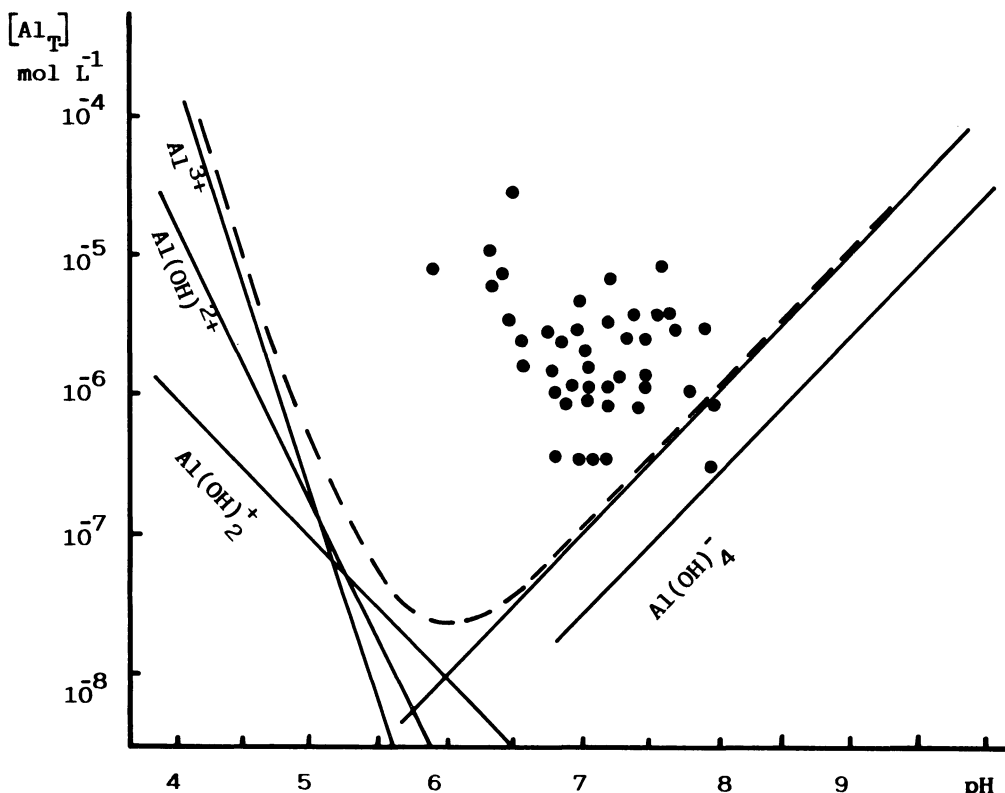


Fig. 3. Datos de concentración de Al de los ríos de Galicia-Costa y curva de solubilidad de la gibbsita a diferentes valores de pH.

sorbidos y fijados fácilmente por los suelos de Galicia que, en su gran mayoría, son bastante pobres en S y ricos en materia orgánica y formas activas de Fe y Al, que son los principales fijadores de los iones sulfato (MERINO *et al.*, 1989). Finalmente, la utilización de un diagrama de equilibrio como el propuesto por VAN BREMEN (Fig. 4) demuestra que no hay control por un hidroxisulfato y que sólo algunas muestras presentan condiciones de saturación para alunita o basaluminita pero, incluso en esos casos, con índices de saturación inferiores a los que se encuentran para gibbsita y caolinita. En consecuencia, la concentración de Al no está controlada por ninguna especie mineral del tipo de un sulfato o un hidroxisulfato de alu-

minio. Esto implica que en estos muestreos no se ha reconocido, en ningún caso, la existencia de perturbaciones significativas en los principales ríos de Galicia-Costa por aportes acidificantes (lluvias ácidas o aguas ácidas de mina). Las altas cantidades de sulfatos existentes en algunas muestras están relacionadas con un origen marino, bien directo del agua de mar o de la oxidación de los sulfuros provocados en los medios reductores de las zonas de estuario. Asimismo, se comprueba que las aguas ácidas de minas, o procedentes de la hidrólisis de rocas ricas en pirita, sólo ejercen una influencia en pequeños cursos de agua próximos a su origen, desapareciendo su efecto en los medios de caudal más elevado.

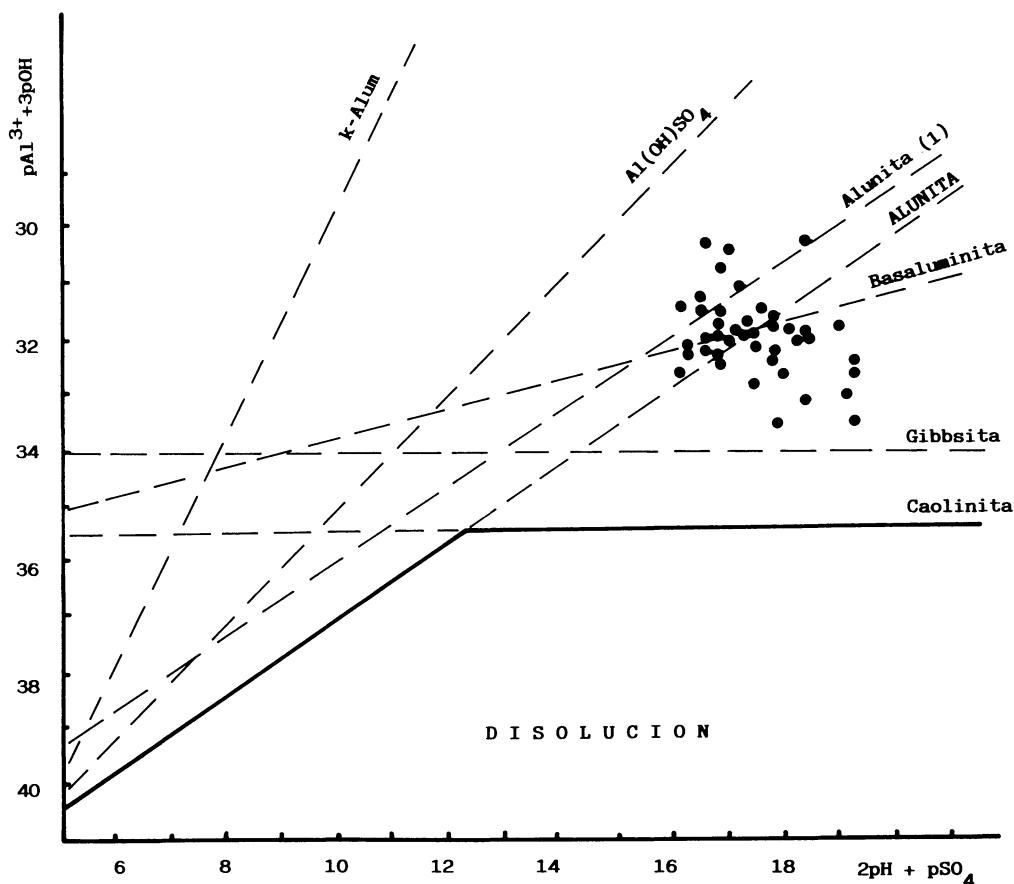


Fig. 4. Diagrama del sistema $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O}$ aplicado a los datos de los ríos de Galicia-Costa.

Sistemas con intervención de P.

La concentración de fosfatos es muy baja, entre 1 y 10 ó más veces inferior a la de Al (Fig. 5). Esto parece indicar que un mecanismo de precipitación de fosfatos de aluminio de baja solubilidad no debe controlar la concentración del Al en solución, sino que parece más razonable la situación inversa, explicándose así la pobreza en este nutriente de la mayor parte de los ríos de Galicia. Por otra parte, a unas bajas concentraciones de fosfatos se une la presencia en las aguas de iones como el Ca y el Mg, en cantidades relativamente importantes, y de competidores para el enlace con el Al, (como el Si, F y la materia orgánica) que disminuyen la actividad del ión fosfato a valores muy bajos (Fig. 5). Por tanto, a pesar de que se han identificado fosfatos secundarios, evansitas, (PARGA PONDAL, 1927) fosfatos complejos (GARCIA-RODEJA *et al.*, 1987) parece que su formación es propia de microsistemas de alteración de gran dilución, escaso tiempo de residencia (con lo que el Si se encontraría en muy baja concentración) y en zonas con materiales geológicos provistas de P pero pobres en Ca y Mg como los granitos. Un mecanismo de este tipo debe ser investigado, quizás estacionalmente (en el período de máxima dilución) para los pe-

queños cursos de agua de cabecera donde se han identificado las formas secundarias anteriormente mencionadas, pero no es aplicable a la generalidad de los ríos de Galicia (Fig. 6).

Sistemas con aluminosilicatos y/o hidróxidos de Al.

El control por hidróxidos de Al o aluminosilicatos es el más frecuentemente admitido. Estudios anteriores habían puesto de manifiesto que la caolinita era la fase más estable (FERNANDEZ MARCOS y MACIAS, 1987) pero podían existir otras (gibbsita, migrogibbsita, imogolita, halloysita,...) como fases metaestables en condiciones de sobresaturación.

Las constantes termodinámicas para los minerales o fases con distinto grado de cristalinidad pueden presentar diferencias significativas según distintos autores. Las fases y constantes utilizadas en este estudio son las siguientes: Gibbsita (MAY *et al.*, 1979; HEMINGWAY *et al.*, 1978); migrogibbsita (HEM y ROBERSON, 1967), bayerita e hidróxido de Al amorfo (SARAZIN, 1979), caolinita (KITTRICK, 1966), halloysita (BUSENBERG, 1978) e imogolita (AUROUSSEAU *et al.*, 1987). Con estos datos pueden construirse diagramas de esta-

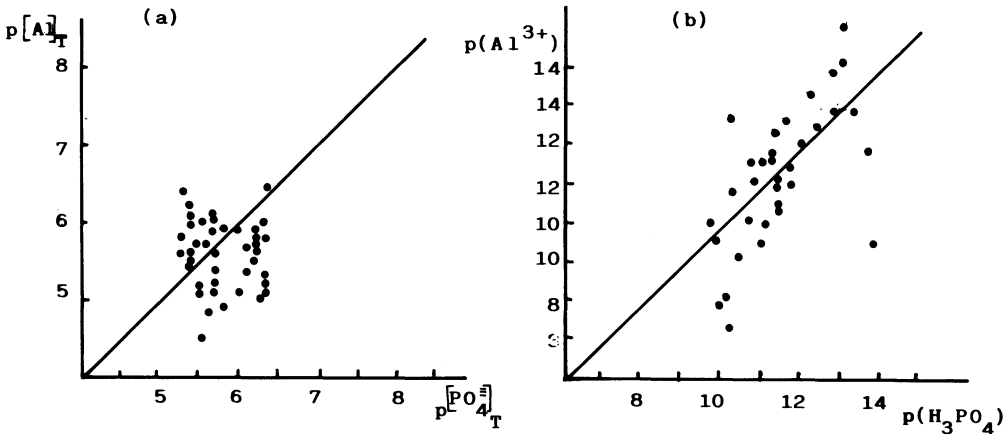


Fig. 5. Relaciones de concentración (a) y actividad (b) entre Al y P en ríos de Galicia-Costa.

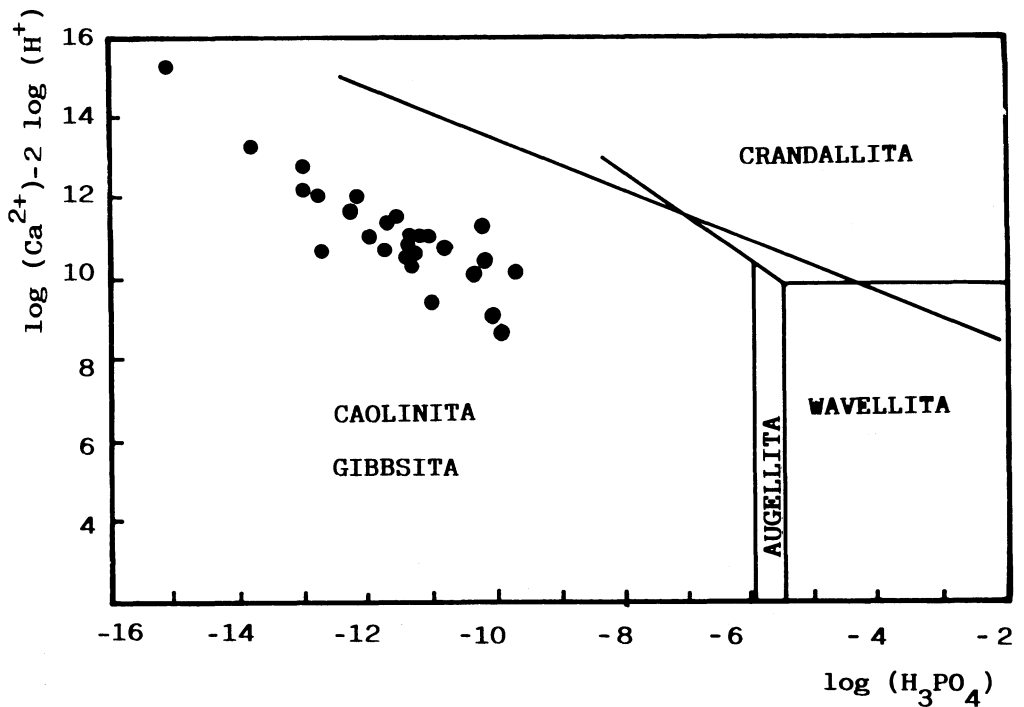


Fig. 6. Diagrama de equilibrio $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-CaO-H}_2\text{O}$ (VIEILLARD, 1978) aplicado a los ríos de Galicia-Costa.

bilidad a 25°C o realizar su transformación para otras temperaturas, seleccionándose, en nuestro caso, la de 15°C.

La representación en este diagrama (Fig. 7) permite comprobar que hay varios minerales que pueden estar en condiciones de equilibrio o sobresaturación con la mayoría de las fases acuosas. Concretamente, la solución aparece sobresaturada respecto a Gibbsita y Caolinita y, en ocasiones, respecto a Bayerita, Halloysita e Imogolita, si bien éstas últimas en mucha menor medida. Los parámetros $a_{(\text{H}_4\text{SiO}_4)} \log \text{Al}^{+3} + 3\text{pH}$ no presentan correlación significativa ($r = -0.2$), la $a_{(\text{H}_4\text{SiO}_4)}$ presenta un valor medio en torno a la saturación en cuarzo (4.2 ± 0.4); $\log \text{Al}^{+3} + 3 \text{pH}$ tiene un valor medio de 10.15 ± 0.7 , intermedio entre el correspondiente a la microgibbsita y la bayerita y claramente más alto que el correspondiente a la gibbsita cristalina.

Al igual que observaban BOURRIE *et al.*, (1989) para aguas de medios templados y tropicales, el producto de solubilidad de la gibbsita se mantiene prácticamente constante con independencia del valor que tome $a_{(\text{H}_4\text{SiO}_4)}$, incluso en condiciones en que se ha sobrepasado la solubilidad del cuarzo. Esto significa que el control de la solución lo ejerce siempre una forma de $\text{Al}(\text{OH})_3$, más o menos cristalina, tanto en el campo donde aparentemente sería un filosilicato de tipo caolinita el que debería realizar esa función. BOURRIE (1990) considera que este hecho es una consecuencia del modelo de equilibrio utilizado en la mayor parte de los estudios, que únicamente tienen en cuenta las formas monoméricas de Al. Sin embargo, a concentraciones de Al del orden de $10^{-3.5}$ M y pH entre 5 y 6.5, las formas poliméricas, y, en particular las formas de Al_{13} ,

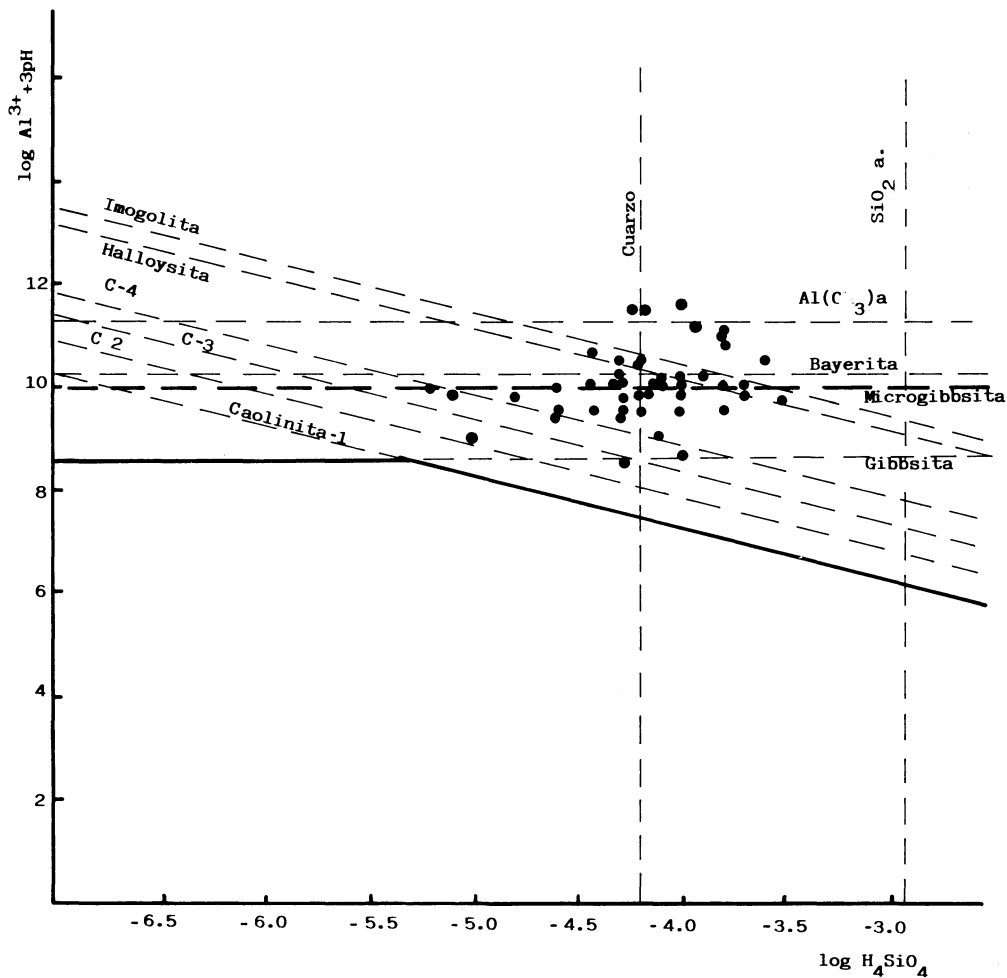


Fig. 7. Aplicación los ríos de Galicia del diagrama del sistema SiO₂-Al₂O₃-H₂O a 15°C considerando fases de diferente cristalinidad (C1-C4= Caolinitas).

pueden ser dominantes, con lo que se incrementaría fuertemente (más de 100 veces a pH 7) la concentración de Al soluble en equilibrio con la gibbsita.

Sin duda, el modelo monomérico-polimérico (BOURRIE *et al.*, 1989) debe ser considerado en muchos sistemas, a pesar de que algunos autores (BERSTH, 1987) cuestionan su aplicación a los medios naturales porque consideran que es posible que las formas poliméricas sean artefactos de laboratorio. Otros autores admiten su presencia,

pero consideran que su formación se produce cuando hay un alto nivel de Al y una brusca elevación del pH. Así, OHMAN *et al.*, (1989) citan que el encalado de un río en Suecia podía ser el responsable de mortandades de peces, 10 a 15 Km. aguas abajo, justificándolas por la formación de formas poliméricas tóxicas y la elevación de la concentración de Al en solución.

En el caso de los ríos de Galicia no parece que exista una desviación significativa de los resultados si se considera únicamente el

modelo monomérico, ya que el pH suele ser >7.0 y la concentración de Al $<10^{-7}$ M y las formas poliméricas son importantes cuando hay una elevada concentración de Al (del orden de 10^{-2} a 10^{-4} M) y un pH en torno a 6.0.

Con las constantes termodinámicas consideradas el mineral más estable sería la caolinita y, por tanto, hacia su formación deberían dirigirse todos los sistemas edáficos. Sin embargo, es bien sabido que para los minerales del tipo de la caolinita se han presentado una gran variedad de datos termodinámicos en respuesta a propiedades como tamaño de partícula, grado de cristalinidad, imperfecciones cristalinas, etc. Así, junto a los datos propuestos por KITTRICK y utilizados en este trabajo, para los tipos de Caolinitas («England y Georgia III»; $\log K_{298} = 7.02$ y 8.02 respectivamente) otros autores han propuesto valores que pueden ir desde $\log K = 5.71$ a 8.97 (cercano ya a los de la halloysita; SARAZIN, 1979), con lo que el equilibrio gibbsita-caolinita puede

variar (a 25°C) de $a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} = -5.2$ a -3.6 (un valor de -4.37 es bastante utilizado). Esto significa que si se consideran las caolinitas de peor cristalinidad, éstas serán menos estables que la gibbsita en las condiciones presentes en los ríos de Galicia, invirtiéndose el orden si se consideran las de más cristalinidad.

La formación de caolinita bien cristalizada es cinéticamente lenta y más a temperaturas relativamente bajas. Por otra parte, puede hacerse por pasos (SPOSITO, 1981) de modo que primero se forman fases menos cristalinas y, posteriormente, con el tiempo, el sistema evoluciona hacia un incremento del orden. En consecuencia, parece lógico concluir que el control de la solución lo ejerce una forma de microgibbsita, que evoluciona con formación de gibbsita, sobre todo en los medios más abiertos, y que también aparecen fases metaestables de filosilicatos 1:1 de bajo grado de orden (Fig. 8). Con el tiempo, el incremento de cristalinidad de estos últimos minerales provocaría

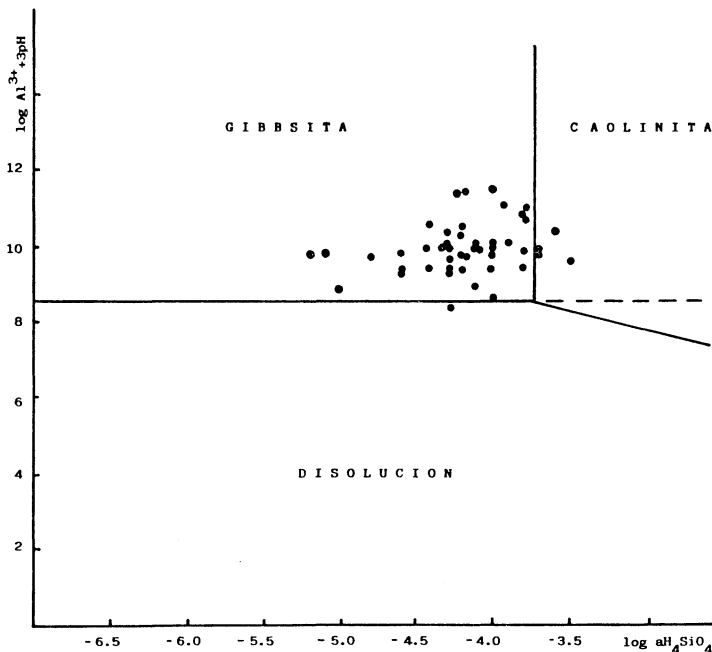


Fig. 8. Aplicación a los ríos de Galicia del diagrama SiO₂-Al₂O₃-H₂O considerando caolinita de baja cristalinidad (Suelos y alteraciones con desarrollo incipiente).

la inestabilidad de la gibbsita y el sistema evolucionaría hacia el dominio exclusivo de la caolinita (Fig. 9).

Esta interpretación está de acuerdo con la concentración de Al en solución y explica prácticamente todas las propiedades de los suelos de Galicia, tanto en sus fases de desarrollo incipiente como en las más avanzadas. Así, en suelos con desarrollo incipiente se observan una serie de propiedades como alta fijación de fosfatos y reactividad frente al NaF, carga variable, etc, es decir *propiedades ándicas*. Incluso en suelos formados sobre materiales graníticos y esquistos la composición mineralógica de las arcillas está formada por gibbsita, acompañada de diferentes formas de halloysita (ROMERO *et*

al., 1991), micas degradadas y aluminosilicatos no cristalinos. Los suelos evolucionados pierden el carácter ándico y aparecen las *propiedades ferrálicas* (sobre todo en los materiales más ricos en Fe) estando las arcillas constituídas fundamentalmente por caolinita.

CONCLUSIONES

La concentración de Al en los sistemas fluviales de Galicia está controlada por una gibbsita criptocristalina de constante termodinámica próxima a la propuesta por HEM y ROBERSON (1967). Por consiguiente, la concentración de Al es algo más elevada que la indicada por el equilibrio con gibbsita o

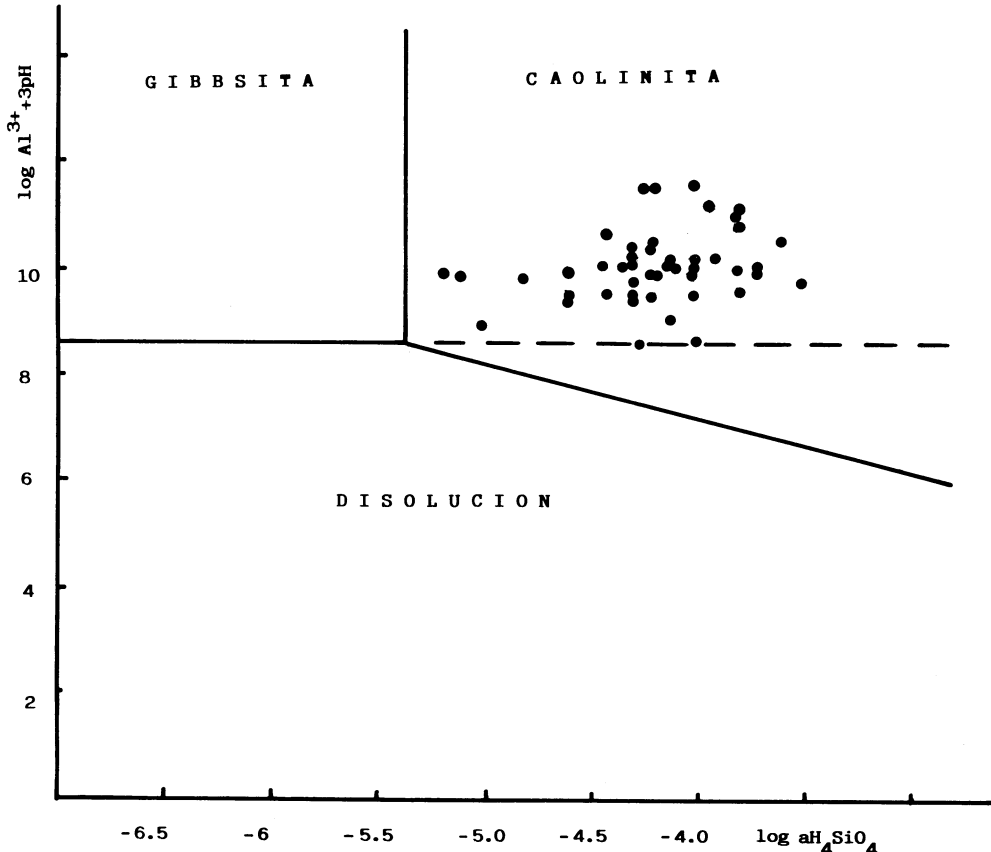


Fig. 9. Condiciones de estabilidad en sistemas SiO₂-Al₂O₃-H₂O con caolinita cristalina (Suelos y alteraciones evolucionados).

caolinita a un pH determinado. De todas formas, no se alcanzan concentraciones que lleven a pensar en problemas de toxicidad para los organismos acuáticos, salmónidos incluidos, en los grandes ríos quedando restringido este problema a pequeños cursos de agua afectados por procesos de acidificación. Tampoco parece que las concentraciones alcancen niveles nocivos para el hombre.

No se reconoce ningún enriquecimiento anómalo de sulfatos debido a la acción de lluvias ácidas. Los efectos de aguas ácidas de mina no se han observado, por lo que parece que su influencia debe restringirse a pequeños cursos fluviales, próximos a los lugares impactados, donde el control de la concentración de aluminio lo ejercen fases de composición próxima a la de un hidrosulfato (ALVAREZ *et al.*, 1991). En los cursos con un cierto caudal, la presencia de altas concentraciones de sulfatos está fundamental-

mente asociada a zonas próximas a la desembocadura donde la influencia marina y la oxidación de sulfuros, producidos en los ambientes de estuario, deben ser las fuentes principales de estos iones.

Los iones fosfato no ejercen ninguna influencia significativa sobre la concentración de Al en los cauces y período estacional (el de máxima concentración) estudiado.

Los minerales más estables, de acuerdo con la composición de las aguas, serían gibbsita en las fases incipientes y caolinita en las finales existiendo fases metaestables de filosilicatos 1:1 de cristalinidad creciente con el grado de evolución. Los resultados obtenidos por aplicación de la metodología de equilibrios están de acuerdo con la composición mineralógica de los sistemas edáficos y de alteración y explican satisfactoriamente las propiedades de los suelos de Galicia en sus diferentes estadios de desarrollo.

BIBLIOGRAFÍA

- ALVAREZ, E., PEREZ, A., CALVO, R. (1991). Aluminium speciation in surface waters and soil solutions in areas of sulphide mineralization in Galicia. (in press).
- AUROUSSEAU, P., BOURRIE, G., CURMI, P. (1987). Organisation, minéralogie et dynamique de l'aluminium dans les sols acides et podzoliques en climat tempéré et océanique. In Righi & Chauvel (eds.). «Podzols and Podzolization». AFES-INRA, Rennes 85-105.
- BACHE, B. W. (1986). Aluminium mobilization in soils and waters. *J. of the Geological Society, London*, 143, 699-706.
- BERTSCH, P. M. (1987). Conditions for Al₁₃ Polymer Formation in Partially Neutralized aluminum Solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 51: 825-828.
- BJORKSTEN, J. (1990). Possible counteractive steps in aluminium dependent encephalopathies, «Environmental Chemistry and Toxicology of Aluminium». (Ed. T. E. Lewis). Lewis Publ. Inc., 327-337.
- BOURRIE, G., GRIMALDI, C., REGEARD, A. (1989). Monomeric versus mixed monomeric-polymeric models for aqueous aluminium species: Constraints from low-temperature natural waters in equilibrium with gibbsite under temperate and tropical climate. *Chemical Geology*, 76, 403-417.
- CAMERON, R. C., RITCHIE, G. S. P. & ROBSON, A. D. (1986). Relative toxicities of Inorganic Aluminium Complexes to Barley. *Soil Sci. Soc. A, J.* 50: 1231-1236.
- CHRISTOPHERSEN, N. (1989). A rational approach to the assessment of aluminium solubility controls in freshwaters. *The Sci. of Total Environment*. 84, 91-100.
- DOBBS, A. J., FRENCH, P., GUNN, A. M., HUNT, D. T. E. & WINNARD, D. A. (1990). Aluminum speciation and toxicity in upland waters. «Environmental chemistry and Toxicology of Aluminium». Lewis Sci. Publ. Chelsea, 209-228.
- FERNANDEZ MARCOS, M. L., MACIAS, F. (1989). Neoformación de minerales de la arcilla en la España peninsular: Tendencias termodinámicas basadas en la composición de las aguas de los ríos españoles. *Cuad. Lab. Xeol. de Laxe*, 14, 19-28.
- GARCIA-RODEJA, E., FERNANDEZ, M. I., BERMEJO, M., MACIAS, F. (1984). Recubrimientos no cristalinos en rocas graníticas de Galicia: Propie-

- dades e hipótesis sobre su origen. Cuad. Lab. Xeol. Laxe. 7, 281-304.
- GARRELS, R. M., CHRIST, C. L. (1965). Solutions, Minerals and Equilibria. Harper & Row, New York.
- HELGESON, H. C. (1978). Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. *Am. J. Sci.*, 278, 35-37.
- HEM, J. D. & ROBERSON, C. E. (1967). Form and stability of aluminum hydroxide complexes in dilute solution. *U. S. Geol. Sur., Water-Supply Pap.* 1827 A, 55 pp.
- HEMINGWAY, B. S., ROBIE, R. A., KITTRICK, J. A. (1978). Revised values for the Gibbs free energy of formation of $\text{Al}(\text{OH})_3$ aq., diaspore and bayerite at 298.15 K and 1 bar, the thermodynamic properties of kaolinite to 800 K and 1 bar, and the heats of solution of several gibbsite samples. *Geochim. et Cosmoch. Acta* 42, 1533-1543.
- KHARAKA, Y., GUNTER, W., AGGARWAL, P., PERKINS, E. & DEBRAAL, J., (1989). Solemineq₈₈: A computer Program for Geochemical Modelling of water-rock interactions. *U. S. Geological Survey*. Menlo Park, California, 419.
- KITTRICK, J. A. (1966). Free energy of formation of gibbsite and $\text{Al}(\text{OH})_3$ from solubility measurements. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 30, 594-598.
- KORZINSKI, D. S. (1965). The theory of systems with perfectly mobile components and processes of minerals formation. *Am. J. Sci.* 193-205.
- LEWIS, T. E. (1990). Environmental Chemistry and Toxicology of aluminum. Lewis Publ. Inc. Chelsea.
- MACIAS, F. (1991). Causas de los impactos sobre la calidad de las aguas del río Xestosa. (Informe no publicado).
- MAY, H. M., P. A. HELMKE & M. L. JACKSON (1979). Gibbsite solubility and thermodynamic properties of hydrosy-aluminum ions in aqueous solution at 25°C. *Geo. Cosm. Acta* 43, 861-868.
- MERINO, A., MONTERROSO, C., GARCIA-RODEJA, E. (1989). Contenido de azufre total en muestras superficiales de suelos de la provincia de La Coruña. *An. Edafol. Agrobiol.* 615-626.
- MONTERROSO, C. (1991). Tesis en preparación.
- NEAL, C., SKEFFINGTON, R. A., WILLIAMS, R., ROBERTS, D. J. (1987). Aluminium solubility controls in acid waters: The need for a reappraisal. *Earth Planet Sci. Lett.*, 86: 105-112.
- NORDSTOM, D. K. (1982). The effect of sulfate on aluminum concentrations in natural waters: some stability relations in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-H-O}$ at 298 K. *Geochim. et Cosmoch. Acta* 46, 681-692.
- ÖHMAN, L. O., SKÖBERG, S. (1988). Thermodynamic calculations with special reference to the aqueous aluminum system. In «Metal Speciation: Theory, Analysis and Application» (eds. J. R. Kramer & H. E. Allen). Lewis Publ. Inc. Chelsea, MI 48118.
- PARGA, I. (1927). Análisis de evansitas de 3 localidades gallegas. *Arch. Sem., Est. Galegos*, 1, 245-247.
- PARKER, D. R., ZELAZNY, L. W. & KINRAIDE, T. B. (1990). Chemical speciation and plant toxicity of aqueous aluminum. En «Environmental chemistry and Toxicology of aluminum». Lewis Sci. Publ. Chelsea, 117-146.
- ROMERO, R., GARCIA, C., MACIAS, F. (1991). Utilización del test de la formamida en la identificación de filosilicatos 1:1 de suelos de la provincia de La Coruña. *Suelo y Planta* 1, 1, 49-60.
- SARAZIN, Y. (1979). Géochimie de l'aluminium au cours de l'altération des granites et des basaltes sous climat tempéré. Tesis. Univ. París, VII.
- SIMPSON, A. M., HATTON, W. & BROCKBANK (1988). Aluminium, its use and control in potable water. *Environmental Technology Letter*, 9, 907-916.
- SPOSITO, G. (1981). The thermodynamics of soil solutions. *Oxford Sci. Publ. Oxford*.
- VAN BREEMEN, N. (1976). Genesis and solution chemistry of acid sulphate soils in Thailand. *Pudoc. Wageningen*.
- VIEILLARD, P. (1978). Géochimie des phosphates. Etude thermodynamique: Application à la genèse et à l'altération des apatites. Thesis Univ. Strasbourg. *Inst. de Géologie*, n.º 51.

Recibido, 3-XI-91
Aceptado, 13-VIII-92